

PCT/JP00/06234

12.09.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 22 SEP 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-182973

出 願 人

Applicant(s):

帝人株式会社

JP00/6234

4

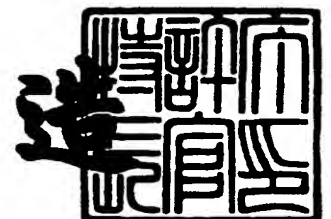
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3066777

【書類名】 特許願

【整理番号】 P33397

【提出日】 平成12年 6月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29K 77:00

【発明の名称】 ~~メタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムおよび電池用~~  
~~セバレータ~~

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 石渡 豊明

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 定延 治朗

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 中村 勤

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 本多 勸

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

---

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

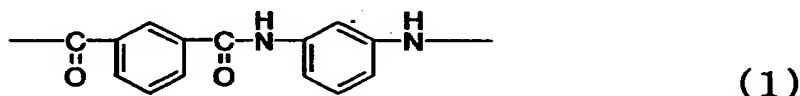
【発明の名称】 メタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムおよび電池用セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さ5～25  $\mu\text{m}$ の多孔性フィルムであって、その多孔度が10～85%であり、その表面開孔率が3～80%であり、その少なくとも1方向のヤング率が100～800  $\text{kg}/\text{mm}^2$ であるメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルム。

【請求項2】 メタ配向芳香族ポリアミドが主として下記式(1)

【化1】



で表される繰り返し単位からなる請求項1記載のメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルム。

【請求項3】 請求項1または2に記載のメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムよりなる電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、有機電解液二次電池中において、対向配置される正極および負極間で電解液とともに使用されるセパレータ用のメタポリアミド多孔膜に関するものであり、特に耐熱性、強度、薄膜性、微多孔性、電解液中に浸漬後の寸法安定性に優れた電池用セパレータ用メタポリアミド多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池用セパレータとして使用されるシートとしては、幾つかの種類の製品が開発されており、これらの中でも、最近ではポリアミド、ポリオレフィン等の合成繊維のみからなる不織布が二次電池用セパレータとしてよく用いられている

【0003】

一般に、電池用セパレータは、多孔性のシートであること、電解液に侵されないこと、ガスやイオンが透過しやすいこと、そして密閉型電池の場合には、電解液を吸収、保持する能力が高いこと等が求められる。また、電池の製造上、セパレータの厚さは均一でかつできるだけ薄いことが求められる。さらに、加工性の観点から、引張った時切れたり伸びたりしては加工し難いため、相応の力学特性を有することが望まれる。

【0004】

このため、近年は、電池用セパレータとして、透気性、含浸性に富み、かつ、必要な力学特性を得られる合成繊維不織布が用いられている（例えば、特開昭63-108664号、特開昭63-108665号、特開平4-56062号公報参照）。

【0005】

また、特開平5-335005号公報には、du Pont社製のノームックス（登録商標）紙（メタアラミド紙）をリチウム二次電池のセパレータとして使用することが記載されている。

【0006】

かかる不織布や紙は、透気性と含浸性に富み、必要に応じて素材を選択できるという利点を有するためである。

【0007】

しかし、このような電池用セパレータは、厚さを均一にするのが難しく、特に厚さを均一に薄くするのが非常に困難である。また、厚さを薄くすると、不織布や紙は、含浸性に優れるが、電解液保持能力が充分とはいえない。また、短絡が起こりやすくなるといった欠点を有している。また、紙製では薄くすると、セパレータとしての力学特性が充分とはいえない。このため、薄手の不織布を複数枚積層して用いられるのが普通である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、電池の技術開発が進むに連れて、電池用セパレータは電解液をより多く保持できるよう、保液性の向上が求められ、また、イオン二次電池の場合には、電解液の量に合わせたセパレータの肉薄化が要求されている。同時に、電池使用時の発熱および加工時の熱処理に対応するため、より高い温度でも酸化されずに安定であり、かつ、イオンが通過し易い特性と電池を製造するに十分な力学特性も必要とされる。

## 【0009】

従って、従来の不織布や紙製の電池用セパレータは、こうした要求にすべて対応できるとは言い難い。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本願発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意研究の結果、電池用セパレータとして、特定のメタポリアミドを用いることにより、耐熱性、保液性に富み、十分な力学特性を有し、かつ、厚みが薄くて均一な電池用セパレータが得られることを見出し、本願発明に到達した。

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

すなわち、本願発明は次のとおりである。

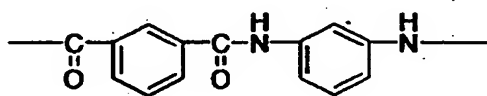
1. 厚さ $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の多孔性フィルムであって、その多孔度が $10 \sim 85\%$ であり、その表面開孔率が $3 \sim 80\%$ であり、その少なくとも1方向のヤング率が $100 \sim 800 \text{ kg/mm}^2$ であるメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルム

## 【0012】

2. メタ配向芳香族ポリアミドが主として下記式(1)

## 【0013】

## 【化2】



(1)

【0014】

で表される繰り返し単位からなる請求項1記載のメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルム。

【0015】

3. 上記1または2に記載のメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムよりなる電池用セパレータ。

上記1や2で示すメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムは優れた耐熱性、保液性、力学特性、均一厚み性を有し、セパレータとして、なかなずく電池用セパレータとして好ましく使用できることが見出された。

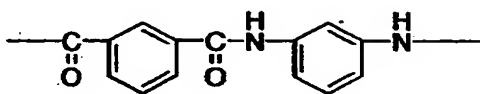
【0016】

〔ポリマー〕

本願発明におけるメタ配向芳香族ポリアミドとしては、好ましい例として、下記式(1)

【0017】

〔化3〕



(1)

【0018】

で表される繰り返し単位から主としてなるメタ配向芳香族ポリアミドが挙げられる。

より好ましくは、式(1)で表される繰り返し単位が80重量%以上、さらに好ましくは、90重量%以上である。上記式(1)が80重量%未満となると、耐熱性、機械特性といった電池用セパレータとしての要求特性不足となり、あまり好ましくない。

【0019】

〔形態〕

本願発明における多孔性フィルムとは、メタ配向芳香族ポリアミドの重合体であるメタアラミドからなるフィルムであって、微細な孔が多数開いた通気性のあ

るフィルムである。不織布、織物、紙などの場合、表面性が悪かったり、強度不足となるため、好ましくない。

#### 【0020】

##### 〔厚さ〕

電池用セパレータの厚さは5～25  $\mu\text{m}$ が好ましい。25  $\mu\text{m}$ を超えると電池容量密度が不十分となったり、イオン伝導度、充電効率が低下する場合があります。好ましくない。5  $\mu\text{m}$ 未満の場合は、電解液保持能力が不十分であったり、電池用セパレータとして要求される機械強度が不十分である場合があります、好ましくない。好ましくは5～20  $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは5～10  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0021】

##### 〔多孔度〕

通気性のある微細な空隙を有することが必要である。本願発明の電池セパレータの場合、多孔度が10～85%が好ましい。多孔度が85%を超えると、機械特性が低下し、短絡等の原因となる場合があります、好ましくない。また逆に10%未満ではほとんど通気性が無くなり、正極と負極との間でのイオン電動性が低下し、電池用セパレータとしての使用に耐えない。

より好ましくは15～80%であり、更に好ましくは20～75%である。

#### 【0022】

また、一般的に知られているように、電池用セパレータとしては、JIS-P-8117（ガーレ透気度法）に基づく透気度で、セパレータ1枚あたり500  $\text{sec/ml}$ を超えるようであると使用に耐えない。なお、ここでいう多孔度とは、下記式（2）で表される。

$$\text{多孔度 (\%)} = [1 - (\text{多孔性フィルムの見かけ密度}) / (\text{用いられる重合体の真密度})] \times 100 \quad (2)$$

#### 【0023】

##### 〔表面開孔面積〕

更に、本願発明の電池用セパレータは多孔性フィルムの表面の開孔率が3～80%であることが好ましい。表面開孔率が3%未満の場合、電解液の含浸性が悪く、また、イオン伝導性が低下し、電池用セパレータとして好ましくない。表面



開孔率が80%より高いと電解液の含浸性が良くなるが、電解液の保持能力が低下したり、短絡の原因となる場合があり、好ましくない。

## 【0024】

より好ましくは表面開孔率4～70%であり、更に好ましくは5～60%である。なお、ここで言う表面開孔率とは、表面を完全平面とした全表面積に対する孔の占める面積率であり、下記式(3)で表される。特に表と裏とで、表面開孔率が異なるような場合があるが、このような場合は、表面開孔率が低い方の表面を用いて表面開孔率を求める。

$$\text{表面開孔率} = [ (\text{全孔面積}) / (\text{全表面積}) ] \times 100\% \quad (3)$$

## 【0025】

## 〔製造方法〕

本願発明に係るメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の技術を用いて製造することができる。例えば、メタ配向芳香族ポリアミドのNMP（N-メチルピロリドン）溶液をキャリアフィルムまたはベルト上に湿式製膜し、主として貧溶媒とNMPとからなる特定凝固浴にて凝固させながら、多孔性フィルムを製造したり、メタ配向芳香族ポリアミドのNMP溶液中に他のポリマーや無機成分を添加し、湿式製膜した後、添加成分を抽出するなどして得られる。

## 【0026】

このようにして得られた多孔性フィルムは、不織布や紙といったものに比較し、表面性が良好であり、機械特性、多孔構造の均一性にも優れており、電池用セパレータとして好適である。

## 【0027】

また、上記の方法等で得られた多孔性フィルムを従来公知の技術を用いて1軸または2軸延伸して用いることもできる。

## 【0028】

たとえば、上記の製造方法において得られた未延伸多孔性フィルムを一軸方向（縦方向または横方向）に $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g + 120^\circ\text{C}$ の温度（ただし、 $T_g$ は多孔性フィルムのガラス転移点の温度を表わす）で所望の倍率で延伸する。

## 【0029】

2軸延伸の場合は、次いで上記延伸方向と直角方向（1段目延伸が縦方向の場合には2段目は横方向となる）に $T_g \sim T_g + 130^\circ\text{C}$ の温度で所望の倍率で延伸する。延伸倍率としては、縦方向、横方向それぞれ通常1.1～6倍程度延伸することができる。また延伸方法としては可塑延伸、乾熱非接触延伸、乾熱接触延伸などの中から好適なものを用いることができる。また、該多孔性フィルムの延伸は、フィルムの厚み等の均一性といった品質を保持したまま、機械特性向上のみならず、薄膜化、および電解液含浸性を向上といった面からも好ましい。

## 【0030】

## 【実施例】

以下実施例を記すが、本願発明は実施例のみに限定されるものではない。

## 【0031】

## (1) ヤング率

引張試験機に幅10mmのサンプルフィルムを、チャック間距離100mmとなるようセットし、 $23^\circ\text{C}$ 、50%RHの条件下、引張速度10mm/分で引張試験を行い、縦方向（MD）および横方向（TD）のヤング率を測定した。

## 【0032】

## (2) 多孔度

実施例のセパレータの重量測定から、下記式（2'）より求めた。

$$\text{多孔度 (\%)} = [1 - (\text{多孔性フィルムの見かけ密度}) / 1.36] \times 100 \quad (2')$$

## 【0033】

## (3) 表面開孔率

表面開孔率は、表面を完全平面とした全表面積に対する孔の占める面積率であり、実施例の電池用セパレータのSEM写真から、下記式（3）で算出した。

$$\text{表面開孔率} = [(\text{全孔面積}) / (\text{全表面積})] \times 100\% \quad (3)$$

## 【0034】

## (4) 電池特性

本実施例の電池用セパレータを用いてコイン型リチウム2次電池を作製し、充

電時は  $1\text{ mA/cm}^2$ 、放電時は  $0.5\text{ mA/cm}^2$  で電圧  $2.5\sim 4.2\text{ V}$  の範囲で充放電テスト（3 サイクル）を行った。

繰り返しの充放電が可能であり、電池用セパレータとして好適に使用できるものを○、充放電効率が著しく悪かったり、電池として機能しなかったものを×とした。

---

【0035】

本実施例の電池用セパレータを用いたリチウム2次電池は、リチウムイオンを放出できる正極と正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料よりなる負極と電解液とを備えるコイン型リチウムイオン2次電池である。正極、セパレータ、負極および非水電解液がステンレスよりなる正極ケースおよび負極ケース内にポリプロピレンよりなるガスケットを介して密封されている。

【0036】

<電解液>

1Mの $\text{LiBF}_4$ を溶解したPC/EC（1/1重量比）を電解液として用いた。

【0037】

<正極>

コバルト酸リチウム（関西触媒製）粉末85重量部とカーボンブラック5重量部とポリ弗化ビニリデンの乾燥重量が10重量部になるように、8重量%のポリ弗化ビニリデンのNMP溶液を用い、正極材ペーストを作製した。得られたペーストを集電体である厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥した後圧縮成形し、厚さ $120\text{ }\mu\text{m}$ の正極塗膜を作製し、正極として用いた。

【0038】

<負極>

炭素質負極材としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ（大阪瓦斯化学）粉末90重量部とポリ弗化ビニリデンの乾燥重量が10重量部になるように、10重量%のポリ弗化ビニリデンのNMP溶液を用い、負極材ペーストを作製した。得られたペーストを集電体である厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布乾燥した後圧縮成

形し、厚さ  $125\mu\text{m}$  の負極塗膜を作製し、負極として用いた。また、その際の負極重量当りの放電量は  $200\text{mAh/g}$  であった。

## 【0039】

## 【実施例1】

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人製コーネックス（商品名））（相対粘度  $\text{IV}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1.8$ ）~~10重量%を含むNMP溶液を調製した。次いで~~、該NMP溶液をポリプロピレンフィルム上にコーターを用いて、キャストイングブレードとフィルムとのクリアランスを  $120\mu\text{m}$  にしてキャストイングし、次いで、 $80^\circ\text{C}$  の水/NMP（45/55重量%）凝固浴にて5分間凝固させた。ついで、 $80^\circ\text{C}$  の水で洗浄した後、 $130^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機で定長乾燥し、多孔性フィルムを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0040】

## 【実施例2】

クリアランスを  $85\mu\text{m}$  にした以外は実施例1と同様の方法で多孔性フィルムを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0041】

## 【実施例3】

実施例1で得られた多孔性フィルムを  $360^\circ\text{C}$  の延伸用熱板に接触させ、縦方向に2倍延伸し電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0042】

## 【実施例4】

実施例1で得られた多孔性フィルムを  $360^\circ\text{C}$  の延伸用熱板に接触させ、縦方向に3倍延伸し電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0043】

## 【実施例5】

実施例1で得られた多孔性フィルムを340℃の延伸用熱板に接触させ、縦方向に2倍延伸し電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0044】

## [比較例1]

ポリメタフェニレンイソフタルアミド(帝人製コーネックス(商品名))(相対粘度 $IV_{(H_2SO_4)} = 1.8$ )10重量%を含むNMP溶液を調製した。次いで、該NMP溶液をポリプロピレンフィルム上にコーターを用いて、キャストイングブレードとフィルムとのクリアランスを120 $\mu m$ にしてキャストイングし、次いで、40℃の水/NMP(80/20重量%)凝固浴にて5分間凝固させた。ついで、80℃の水で洗浄した後、130℃の熱風乾燥機で定長乾燥し、多孔性フィルムを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0045】

## [比較例2]

比較例1で得られた多孔性フィルムを250℃の熱風乾燥機で定長熱処理し、得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率および電気特性評価結果を表1に記す。

## 【0046】

## [比較例3]

ポリメタフェニレンイソフタルアミド(帝人製コーネックス(商品名))(相対粘度 $IV_{(H_2SO_4)} = 1.8$ )10重量%を含むNMP溶液を調製した。次いで、該NMP溶液をポリプロピレンフィルム上にコーターを用いて、キャストイングブレードとフィルムとのクリアランスを50 $\mu m$ にしてキャストイングし、次いで、80℃の水/NMP(45/55重量%)凝固浴にて5分間凝固させた。ついで、80℃の水で洗浄した後、130℃の熱風乾燥機で定長乾燥し、ついで、得られた多孔性フィルムを340℃の延伸用熱板に接触させ、縦方向に2倍延伸し電池用セパレータを得た。得られた電池用セパレータの膜厚、ヤング率、密度、表面開孔率を表1に記す。しかしながら、電池用セパレータの強度が低く、

電池を組むことができなかった。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	縦ヤング率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	横ヤング率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	多孔度 (%)	表面開孔率 (%)	電池特性
実施例 1	20	107	108	63	8	○
実施例 2	9	164	175	49	7	○
実施例 3	10	136	44	62	7	○
実施例 4	7	182	12	64	7	○
実施例 5	5	180	91	54	23	○
比較例 1	17	92	88	87	2	×
比較例 2	8	127	112	9	2	×
比較例 3	1	230	114	63	28	×

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本願発明の電池用セパレータは優れた表面均一性と機械的強度とを有する。さらには優れた電解液保持能力と耐熱性を備えおり、特に容量の高密度化された電池等に好適に使用できる。

また、本願発明のメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルムは優れた耐熱性、保液性、力学特性、均一厚み性を有し、セパレータとして、なかんずく電池用セパレータとして好ましく使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐熱性、保液性、力学特性、均一厚み性を有し、電池用セパレータとして好ましく使用できるフィルムおよびそれを用いた電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 厚さ5～25  $\mu\text{m}$ の多孔性フィルムであって、その多孔度が10～85%であり、その表面開孔率が3～80%であり、その少なくとも1方向のヤング率が100～800  $\text{kg/mm}^2$ であるメタ配向芳香族ポリアミド多孔性フィルム。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

---

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社